

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05257282 A**(43) Date of publication of application: **08.10.93**

(51) Int. Cl.

G03F 7/038
G03F 7/031
G03F 7/039
H01L 21/027

(21) Application number: **04053671**(22) Date of filing: **12.03.92**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **SHIN YUJI**
AKAIWA TOSHIYUKI
SUZUKI YOSHIO

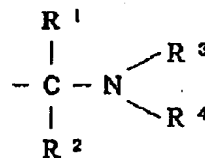
(54) **RESIST COMPOSITION FOR**
MICROFABRICATION

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity and resolution by composing the composition with a polymer having phenolic hydroxyl groups in molecular structural units and soluble in aqueous solution of alkali and a compound having a structure of an aromatic ring combined with a specified atomic group.

CONSTITUTION: The resist composition for microfabrication comprises the polymer having a phenolic hydroxyl group in each of the molecular structural units and soluble in aqueous alkaline solution and the compound having the chemical structure of an atomic group represented by formula I combined with an aromatic ring in the molecule or the salt of its organic or inorganic acid. In formula I, each of R¹ and R² is H or a 1-4C hydrocarbon group, and each of R³ and R⁴ is H or a 1-10C hydrocarbon group. This resist composition is fundamentally composed of the 2 components and one of both is a polymer having phenolic hydroxyl groups in the molecule and soluble in aqueous solution, such as novolak resin and vinylphenol type polymer.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-257282

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
7/031				
7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求	未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-53671

(22)出願日 平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 新 祐治

滋賀県大津市中央1丁目1番24-901号

(72)発明者 赤岩 俊行

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 鈴木 祥生

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

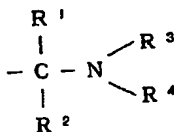
(54)【発明の名称】 微細加工用レジスト組成物

(57)【要約】

【構成】この発明は、分子構造中にフェノール性の水酸基を含み、かつアルカリ水溶液に可溶性のポリマーと

(2)芳香族環に下記の原子団

【化1】



(ここにR¹、R²は水素原子または炭素数1～4個の炭化水素基、R³、R⁴は水素原子または炭素数1～10個の炭化水素基を表わす)が結合した化学構造を分子構造中に含む化合物またはその有機酸もしくは無機酸との塩とから成る微細加工用レジスト組成物である。

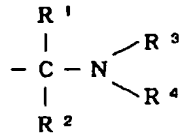
【効果】この発明によれば、感度および解像度特性が高く、乾式エッチングに優れた耐性を持ち、露光後ベーキング工程が不要で、プロセス寛容度が大きいレジスト組成物を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 分子構造中にフェノール性の水酸基を含み、かつアルカリ水溶液に可溶性のポリマーと

(2) 芳香族環に下記の原子団

【化1】



(ここにR¹、R²は水素原子または炭素数1～4個の炭化水素基、R³、R⁴は水素原子または炭素数1～10個の炭化水素基を表わす)が結合した化学構造を分子構造中に含む化合物またはその有機酸もしくは無機酸との塩とから成る微細加工用レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な微細加工用レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、優れた感度特性とドライエッチングなどのプロセスに対する適合性を有し、とくに半導体製造工程などにおける高精細度の微細加工に適するレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、集積回路の製造工程におけるパターン形成プロセスでは、感光材料としてホトレジストと称するノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤とから成る組成物が主として用いられてきた。この場合、光源としては水銀ランプが用いられ、その輝線のうちg線(436nm)が利用された。しかし、このような近紫外線とホトレジストを用いるパターン形成技術では、光の回折現象のために解像能力に本質的な限界があり、最近では高集積化に伴うパターン微細化の要求に対応することが困難になりつつある。描画能力をさらに高め、より微細なパターンを得るためにg線に代って、より波長の短いi線(365nm)やエキシマレーザー光源から得られる308nm(XeClレーザー)や248nm(KrFレーザー)などの遠紫外域の波長を用いるパターン形成技術が開発され、上記の目的に用いられるようになりつつある。さらに、X線やイオンビームを用いるパターン形成技術も微細化のための有力な技術であり、それらの新しい露光光源に対応するレジストの開発が重要な課題である。

【0003】それらの新しいパターン形成技術に用いられるレジストはいくつかの要件を満たす必要がある。その一つは感度である。これらの露光技術では高価な設備を用いるため、工業生産においては、生産能率のために高い感度が必須である。また、これらの新技術では従来技術よりも微細なパターンを目的とするものであるからレジストの解像度特性はとくに重要である。さらに、レジ

ストに要求される他の条件として、乾式エッチングに対する耐性が大きいこと、パターン形成後に熱的変形をおこさない限界温度が高いことなどが重要である。このほか、塗膜形成性や保存安定性なども均一な加工精度を得るために要求される。

【0004】当面g線に代る技術として注目されるi線およびエキシマレーザーによる遠紫外線用のレジストとしては多数のものが提案されているが、上記の諸要件をバランスよく満足するものはまだ知られていない。

10 【0005】近年、高い感度を得るために化学増幅法といわれる技術を用いるレジストが研究された。この方法ではある種のオニウム塩や有機ハロゲン化合物など露光によって酸を発生する化合物をレジスト成分として用い、この酸を触媒とし、露光後のベーキング工程で露光部のベース樹脂に分子鎖切断または分子間橋かけなどの化学反応をおこさせるものである。たとえば、特開昭62-164045号公報には放射線により酸を発生する化合物と熱硬化性樹脂とから成るレジストが提案されている。この方法では露光によって生じた酸を触媒とし、
20 露光後のベーキングによって、露光部分の樹脂を現像溶媒に対し不溶化するものである。この種の方法では単位露光量当りの化学反応の数を原理的には非常に多くすることができ、高い感度が得られるが、露光後のベーキングの程度や現像までの時間によって感度が変わること、露光によって生成した酸が経時的にレジスト膜内を移動するためにプロセス中の経過時間によって線幅が変化することなどの困難を伴う。また、一般に保存安定性にも問題があり工業生産の目的には改善すべき余地が多い。

30 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような現状に鑑み、本発明者らは新しいパターン形成技術に適合する高性能レジスト材料を見出すため研究を重ね本発明に到達した。

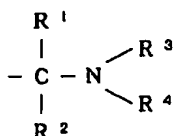
【0007】すなわち、本発明の目的は感度および解像度特性が高く、乾式エッチングに優れた耐性をもち、露光後ベーキング工程が不要で、プロセス寛容度大きいレジスト組成物を提供することにある。本発明のレジストはその化学構造や組成を選択することによって、近紫外線から遠紫外線に至る各波長域の紫外線のほか、電子線、イオンビームなどの高エネルギー粒子線、X線、シンクロトロン放射光など各種の光源を用いるパターン形成技術に適合するものが得られ、製造も比較的容易で保存安定性も優れている。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、

(1) 分子構造中にフェノール性の水酸基を含み、かつアルカリ水溶液に可溶性のポリマーと(2) 芳香族環に下記の原子団

【化2】



(ここに R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1～4個の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～10個の炭化水素基を表わす)が結合した化学構造を分子構造中に含む化合物またはその有機酸もしくは無機酸との塩とから成る微細加工用レジスト組成物により達成される。

【０００９】本発明のレジスト組成物は基本的に二つの成分から構成される。

【0010】構成成分の一つは分子中にフェノール性の水酸基を含み、かつアルカリ水溶液に可溶性のポリマーである。この条件を満たすポリマーは多数知られており、いずれも本発明のレジストの構成成分として用いることができる。それらのうち代表的なものの少数の例を挙げると次のとおりである。

【0011】 (1) ノボラック樹脂

フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとから成るものが代表的である。従来ホトレジストで多く用いられたものは、*m*、*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドから成るノボラック樹脂であるが一部キシレノールなどを含むものもある。本発明のレジストの構成成分であるノボラック樹脂においては、フェノール成分としてはこのほかにクロロフェノール、エチルフェノールなどメチル基以外の置換基を有するフェノールやレゾルシンなどの多価フェノールを用いることができる。さらに１-ナフトール、２-ナフトール、１，５-ジヒドロキシナフタレン、１-ヒドロキシアントラセンなどベンゼン環以外の芳香環をもつフェノール類も用いることができる。また、アルデヒド成分としてはホルムアルデヒドのほかアセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒドなど各種のアルデヒドが単独または混合して用いられる。

【0012】ノボラック樹脂の合成方法は公知の方法が広く利用できる。各成分の種類、組成、分子量、合成の方法・条件などによって多様な樹脂が得られ目的に適した設計が可能である。

【0013】 (2) ビニルフェノール類重合体

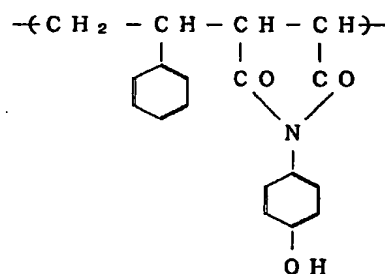
ビニルフェノール重合体がもっとも一般的である。とくに、p-ビニルフェノールの重合体は従来もレジストのベース樹脂として用いられた。他のビニルフェノール類として2-ビニルナフトール、3-ビニルナフトール、4-ビニルナフトールなどのビニルナフトールの重合体やビニルフェノールとビニルナフトールとの共重合体およびこれらのビニルフェノール類とビニルフェノール類・50

以外のビニルモノマーとの共重合体もアルカリ水溶液に可溶性である限り本発明の組成物の成分として用いることができる。

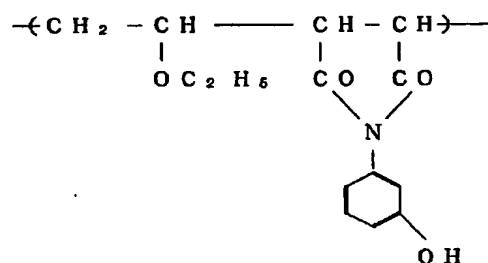
【0014】（３）その他のフェノール性水酸基を含むポリマー

イソプロペンルフェノール類、アリルフェノール類の重合体やこれらのモノマーとビニルフェノール類その他のビニルモノマーの共重合体である。また、N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミドの重合体またはこのモノマーとスチレン、ビニルエーテルなど他のビニルモノマーとの交互共重合体の構造をもつポリマー

【化3】



【化4】



などがある。

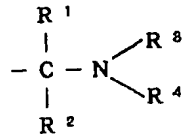
【0015】本発明の構成成分であるこれらのポリマーの平均分子量はそれがアルカリ水溶液に可溶である限りとくに制限はない。好ましい範囲は重量平均分子量で300~1,000,000である。とくに好ましい範囲は500~100,000である。一般に分子量はあまり小さいと塗膜のさい膜形成性が低下し、また、大きすぎると現像に長時間を要し、また現像困難や膜の膨潤による解像度低下をおこすことがある。また、感度の面からも最適範囲が存在する。現像性と感度特性または解像度のバランスを改善するために、ポリマーの分子量分布を変えるとよい場合がある。分子量分別やその他の方法で分子量分布を制御することが可能である。また、同じ目的で2種以上の構造の異なるポリマーを混合することも可能である。たとえば、m、p-混合クレゾールノボラック樹脂とm-クレゾールノボラック樹脂または、m、p-混合クレゾールノボラック樹脂とポリビニルフェノール

5

ルなどを混合して本発明の組成物の構成成分とすることができる。

【0016】レジストのもう一つの構成成分は芳香族環に結合した下記の原子団

【化5】

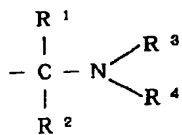


が結合した化学構造を分子中に含む化合物である。ここに R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1~4個の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1~10個の炭化水素基を表す。また R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の一部または全部が同一であってもよい。さらに R^1 ~ R^4 のうちの二つの間に結合が存在して窒素原子を含む環を形成していてもさしつかえない。

【0017】芳香族環としてはベンゼン環が代表的なものである。また、5または6員環の複素環構造たとえばフラン環、チオフェノ環、ピロール環、ピリジン環なども利用可能である。複数のベンゼン環またはベンゼン環と複素環が縮合した構造の環、たとえばナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ベンゾフラン環、インドール環、キノリン環、カルバゾール環なども本発明でいう芳香族環に含まれることはいうまでもない。

【0018】芳香族環と原子団

【化6】



の結合した化学構造を分子中に含む化合物の例を挙げると次の通りである。ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、N-イソプロピルベンジルアミン、N-(n-ヘキシル)ベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、N,N-ジ(n-プロピル)ベンジルアミン、N,N-ジフェニルベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシルベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、エチルベンジルアミン、N-ベンジルピペラジン、N-ベンジルピロール、N-ベンジルピロリジン、N-ベンジルカルバゾール、1-フェニル-1-ジメチルアミノエタン、2-フェニルピロリジン、p-メチルベンジルアミン、ジメチル(p-メトキシベンジル)アミン、ジエチル(p-プロモベンジル)アミン、p-クロロベンジルアミン、ジイソプロピル(2,4-ジクロロベンジル)アミン、N,N'-ジベンジルトトラメチレンジアミン、N,N'-ジベンジ

6

ル-p-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラベンジル-m-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-ヘキサベンジルメラミン、1-アミノメチルナフタレン、2-(N-メチルアミノメチル)ナフタレン、1-(N,N-ジメチルアミノメチル)ナフタレン、2-(N,N-ジエチルアミノメチル)ナフタレン、1,4-ビス(N,N-ジメチルアミノメチル)ナフタレン、2,6-ビス(N,N-ジ-n-プロピルアミノメチル)ナフタレン、9-(N,N-ジメチルアミノメチル)アントラセン、9,10-ビス(N,N-ジエチルアミノメチル)アントラセン、1-N,N-ジメチルアミノメチルフェナントレン、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)ピフェニル、N-ベンジルカルバゾール、フルフリルアミン、N-ベンジルベンゾイミダゾール、ベンジル-1-ナフチルアミン、N-ベンジルインドール、2-ジメチルアミノメチルピリジン、N,N-ジベンジルピペラジン、2-ジメチルアミノメチルキノリン、4,4'-ビス(N,N-ジメチルアミノメチル)スチルベン、4,4'-ビス(ジメチルアミノメチル)カルコン、4-N,N-ジメチルアミノメチルジフェニルエーテル、ビス[4-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェニル]スルホンなどである。

【0019】上記は本発明で用いられる構成成分の少数例にすぎない。

【0020】 R^1 、 R^2 の少くとも一方は水素原子である場合に比較的高い感度を得られるものが多い。また紫外光、遠紫外光のように光をエネルギー源とするリソグラフィに用いるレジストではこれらの構成成分であるアミンの光吸収が重要である。構成成分に含まれる芳香族環の共役系が大きいほど光の吸収は次第に長波長に及び、また一般に吸収が大きくなる。リソグラフィで用いる光の波長においてある程度の吸収をもつことが高い感度を得るためには望ましいが、あまり吸収が強すぎるとレジスト膜の上部で光エネルギーの吸収が強く、上部と下部で露光ムラを生じる。この結果、現像後に得られるパターン断面形状が上部で太く、下部で細いいわゆる逆テーパーの傾向を生ずる。しかし、この露光ムラの程度は塗膜の厚さによっても異なるので膜厚や要求されるパターンの形状、感度などを考慮して最適のものを選択すべきである。一般的にいったキセノン-水銀ランプの254nmやKrFエキシマレーザー(248nm)のような比較的短波長の紫外光を用いるリソグラフィ用のレジストでは芳香族環はベンゼン環、ナフタレン環などの1環または2環のものが良く、水銀ランプの303nm、365nm、436nmなどの比較的長波長の紫外光を用いる場合にはナフタレン環、アントラセン環など2環以上の芳香環を含むことが良い結果を与えることが多い。

【0021】この芳香族環を含むアミン化合物はそれ自

体で用いることができるほか、炭酸塩、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩などの有機酸または無機酸の塩として用いることも可能である。

【0022】本発明のレジストにおいて第一の構成成分であるアルカリ水溶液に可溶性のポリマーと第二の構成成分であるアミン化合物の混合割合は一般にはポリマー100重量部についてアミン化合物0.5〜100重量部である。好ましい範囲はポリマー100重量部当りアミン化合物5〜50重量部である。アミン化合物の量がこれより少ないと十分な感度が得られない傾向があり、これより多いと塗膜のさい膜形成性が低下するおそれがある。

【0023】本発明のレジスト組成物を用いる微細パターンの形成は次のように行なう。

【0024】ポリマーとアミン化合物を同時にまたは順次に溶媒に溶解し、必要によって口過を行なったのち、シリコンウエファー、クロムマスク基板、その他の基板の上に塗布して均一な塗膜を形成させる。塗膜のための溶媒としてはジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、クロロベンゼン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸セロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、乳酸エチルなどのカルボン酸エステル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類が主として用いられる。これらは単独でまた、場合によっては混合して用いて塗膜性を高めることができる。それ自体は構成成分に対して非溶媒である炭化水素やアルコール類も溶媒の一部成分としては用いることがある。さらにこの溶液にはレジスト組成物のほかに塗膜性を向上させるための界面活性剤やパターン形状を改良するためのある種の染料その他保存安定剤などを添加することができる。溶液中のレジスト組成物の濃度は通常5〜50%であり、必要とする膜厚や塗膜の方法および条件によって定める。塗膜は回転塗布または噴霧塗布が多く用いられる。

【0025】塗膜後、必要によってベーキング処理を行ない、薄膜の所望部分に露光を行なう。描画のための露光光源としては電子線、X線、紫外線、シンクロトロン放射線、イオンビームなどが用いられる。光源と被露光面との間に所望のパターンに従ってエネルギーが到達し得るようなマスクを介在させる露光方式と、露光エネルギーを細いビームにして塗膜面に所望のパターンを描画してゆく露光方式が知られている。電子線やイオンビームを光源として用いるときは後者の方法が可能である。現像は浸漬または噴霧方式が一般的である。現像液としてはアルカリ水溶液を用いる。たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウ

ム、リン酸三ナトリウム、ホウ酸ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属の弱酸塩やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの第四級アンモニウムヒドロキシド水溶液が挙げられる。とくに溶解しやすい組成物の場合にはアンモニア水やn-プロピルアミン、ジエチルアミン、β-ピコリン、ピペリジン、コリジンなどアミン類の水溶液が用いられる場合もある。これらの現像液には第四級アンモニウム塩やその他の塩類、アルコール類、界面活性剤などを必要に応じて添加してもよい。リンスおよびポストバークについても公知の方法が利用できる。

【0026】本発明のレジスト組成物は塗膜溶媒に溶解して保存しても熱または可視光線に対して不安定な構造は含まないため保存安定性にすぐれている。とくに長期に保存する場合には容器を窒素ガスでシールし、また冷暗所に保存すれば性能変化はきわめて少い。とくに近紫外域または可視域の波長の光にデザインしたものを除けば可視光に対して事実上感受性をもたないため、明所で取扱うことができ、黄色ランプなどを必要としない。このような安定性のために本発明の組成物は常に一定の画像形成特性を発揮することができ、工業生産の工程においてきわめて有利である。

【0027】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0028】実施例1

クレゾールノボラック樹脂（群栄化学製、PSF-2803）1.00g、ジベンジルアミン0.20gを酢酸メチルセロソルブ4.0gに溶解し、レジスト溶液を作成した。これをシリコンウエファー上に回転塗布し、エアオープン中で90℃で20分間ベーキング処理を行ない、厚さ0.59μmの塗膜を得た。500WのXe-Hgランプを光源とし、290nmに反射ピークをもつコールドミラーを含む露光装置で露光試験を行なった。レジスト膜面に露光時間を変えて小スポットを多数露光した。露光後0.215Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液を用いてスプレー現像を行ない、次いで水でリンスし、ポストベーキング処理を行なった。それぞれの露光量に対する現像後の膜厚を測定し、感度曲線を作成したところ、残膜率50%に対応する露光時間は1.10秒であった。

【0029】実施例2

ノボラック樹脂としてm-クレゾールノボラック樹脂（群栄化学製、PSF-2807）を用いたほかは実施例1に記載した方法および条件でシリコンウエファー上にレジスト膜を作成した。膜厚は0.59μmであった。実施例1と同じ方法で露光実験を行ない、0.065Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、さらに実施例1に記載した方法で感度曲線を作

成した。残膜率50%に相当する露光時間は0.58秒であった。

【0030】実施例3

クレゾールノボラック樹脂（群栄化学製，PSF-2803）1.00g、ジベンジルアミン酢酸塩0.20gを酢酸メチルセロソルブ4.0gに溶解し、レジスト溶液を作成した。これをシリコンウエファー上に回転塗布した後、エアオープン中90℃で20分間ベーキング処理を行なった。膜厚は0.75μmであった。この膜面に500WのXe-Hgランプを光源とし、干渉フィルターを介して波長254nmの遠紫外光のスポットを露光時間を変えて多数露光した。露光後0.214Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてスプレー現像を行ない、次いで水でリンスし、ポストベーキング処理を行なった。それぞれの露光量に対する現像後の膜厚を測定し、感度曲線を作成したところ、残膜率50%を与える露光量は5.3mJ/cm²であった。

【0031】実施例4

実施例3で干渉フィルターの透過波長のピークが280nmであるものを用いたほか、実施例3と同じ条件で実験*20

*を行なったところ、50%残膜感度は2.1mJ/cm²であった。また、残膜の開始する露光量は0.47mJ/cm²であった。

【0032】実施例5-8

混合クレゾールノボラック樹脂（群栄化学製，PSF-2803）を再沈でん処理により精製した。回収したポリマーの重量はもとのポリマーの58%であり、25℃のDMFで測定した固有粘度は0.114であった。この精製ポリマー1.00gと芳香環に結合したジメチルアミノメチル基を2個有する化合物0.20gを酢酸メチルセロソルブの18%溶液とした。このレジスト溶液をそれぞれシリコンウエファー上に回転塗布し、エアオープン中で90℃で20分間プレベーク処理を行ない、以下実施例1に記載した方法にならって感度曲線を作成した。残膜率50%に対応する露光時間 $t_{0.5}$ および感度曲線上の残膜率50%の点で引いた接線から求めたコントラスト $\gamma_{0.5}$ は表1、表2のとおりであった。

【0033】

【表1】

表 1

実施例番号	アミン化合物
5	
6	
7	
8	

【表2】

表 2

実施例 番 号	塗 膜 厚 (μm)	現像液濃度 (N)	現像時間 (秒)	$t_{0.5}$ (秒)	$\gamma_{0.5}$
5	0.76	0.371	59	1.06	1.74
6	0.76	0.387	60	1.03	1.56
7	0.74	0.557	57	1.12	1.53
8	0.76	0.506	56	1.06	1.56

実施例 9

ポリビニルフェノール（丸善石油化学製，PHM-C）
1.00g、ジベンジルアミン酢酸塩0.25gを酢酸
メチルセロソルブ4.0gに溶解し、実施例3に記載し
た方法に従って感度特性の測定を行なった。現像には
0.10Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水
溶液を用いた。また、塗膜厚は1.00 μm 、露光前の
ベーキングはホットプレートを用い、100℃で120
秒間行なった。残膜率50%における感度は20mJ/
cm²であった。

【0034】なお、このレジストの露光前の塗膜の波長
248nmの遠紫外光に対する透過率は55%であり、K
r Fエキシマレーザー（波長248nm）でテストパター
ンを露光した実験では膜厚1.00 μm 、露光量200
mJ/cm²で線幅0.35 μm のテストパターンを良好
に解像した。

【0035】実施例10

m-クレゾール60モル%、p-クレゾール40%から
成るクレゾール成分とホルムアルデヒド60モル%、p
-クロロベンズアルデヒド40モル%から成るアルデヒ
ド成分を用いて常法に従ってノボラック樹脂の合成を行
ないアルデヒド成分としてp-クロロベンズアルデヒド

を含むm、p-混合クレゾールノボラック樹脂を得た。

25℃のDMF中で測定した固有粘度は0.0536で
あり、樹脂の軟化濃度は140-150℃であった。

【0036】このノボラック樹脂1.00gとジベンジ
ルアミン酢酸塩0.20gを酢酸メチルセロソルブ4.
0gに溶解しレジスト溶液を作成した。この溶液をシリ
コンウエファー上に回転塗布した後エアオープン中で9
0℃で20分間プレバーク処理を行い、膜厚0.70 μm
の塗膜を得た。次いでこの塗膜に実施例1に記載した
方法で遠紫外線露光を行ない、濃度0.492Nのテト
ラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像処理を
行ない、さらに水によるリンスの後エアオープン中90
℃で20分間ポストバーク処理を行なった。感度曲線上
の残膜率50%に対応する露光時間は1.3秒であっ
た。

【0037】実施例11-17

ノボラック樹脂のフェノール成分としてm-クレゾール
およびp-クレゾール以外のフェノール類を含むものを
レジスト成分として用いた。ノボラック樹脂1.00g
とジベンジルアミン酢酸塩0.20gを酢酸メチルセロ
ソルブ4.0gに溶解し、実施例1に記載した方法にな
らって感度測定を行なった。結果は表3、表4のとおり

であった。なお、ノボラック樹脂のアルデヒド成分はす * 【0038】
べてホルムアルデヒドである。 * 【表3】

表 3

	フェノール成分の組成 (%)			ポリマーの外観
	成分 1	成分 2	成分 3	
1 1	m-クレゾール (48)	p-クレゾール (32)	フェノール (20)	淡紫色粉末
1 2	m-クレゾール (48)	p-クレゾール (32)	レゾルシノール (20)	淡桃色粉末
1 3	m-クレゾール (40)	p-クレゾール (40)	レゾルシノール (20)	淡黄色粉末
1 4	m-クレゾール (70)	p- t-チルフェノール (30)	——	白色粉末
1 5	m-クレゾール (70)	p- t-チルフェノール (30)	——	白色粉末
1 6	m-クレゾール (60)	p- t-チルフェノール (40)	——	淡黄色粉末
1 7	m-クレゾール (32)	p-クレゾール (48)	フェノール (20)	白色粉末

【表4】

表 4

	[η] 25°C DMF	塗膜厚 (μ m)	現像液濃度 (N)	現像時間 (秒)	$t_{0.5}$ (秒)
1 1	0. 145	0. 730	0. 309	50	1. 26
1 2	0. 168	0. 764	0. 103	58	1. 81
1 3	0. 138	0. 740	0. 059	54	1. 29
1 4	0. 059	0. 754	0. 158	53	0. 63
1 5	0. 061	0. 736	0. 227	58	0. 69
1 6	0. 041	0. 720	0. 136	54	0. 41
1 7	0. 097	0. 738	0. 407	52	0. 73

【0039】

【発明の効果】本発明は上述のごとく構成したので、感
度および解像度特性が高く、乾式エッチングに優れた耐

性をもち、露光後ベーキング工程が不要で、プロセス寛
容度が大きいレジスト組成物を得ることができる。ま
た、本発明のレジストはその化学構造や組成を選択する

ことによって、近紫外線から遠紫外線に至る各波長域の紫外線のほか、電子線、イオンビームなどの高エネルギー粒子線、X線、シンクロトロン放射光など各種の光源

を用いるパターン形成技術に適合するものが得られ、製造も比較的容易で保存安定性も優れている。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05289322 A**

(43) Date of publication of application: **05.11.93**

(51) Int. Cl

G03F 7/004
G03F 7/023
G03F 7/028
G03F 7/20
G03F 7/30
H01L 21/027

(21) Application number: **04090609**

(22) Date of filing: **10.04.92**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **SHIYUREEGERU REO**
UENO TAKUMI

**(54) PATTERN FORMING MATERIAL AND METHOD
FOR FORMING PATTERN USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a pattern having steps by exposing a pattern forming material which drastically changes dissolving rate at some developing time, through a mask having a pattern different in transmissivity.

CONSTITUTION: The dissolving rate after exposing and baking the pattern forming material containing an alkali

soluble phenolic resin, a dissolving restrainer, an acid precursor and an acid capturing agent, is drastically changed at some developing time. The pattern having steps is formed by baking and developing after exposing the material through the mask having the pattern different in transmissivity. Thus, the pattern having steps and high resolution is formed by the exposing method by the use of a short wavelength light exposure device.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-289322

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/023	5 1 1		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
		7352-4M		3 6 1 L

審査請求 未請求 請求項の数8(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-90609

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 シュレーゲル・レオ

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 上野 巧

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 パタン形成材料及びそれを用いたパタン形成方法

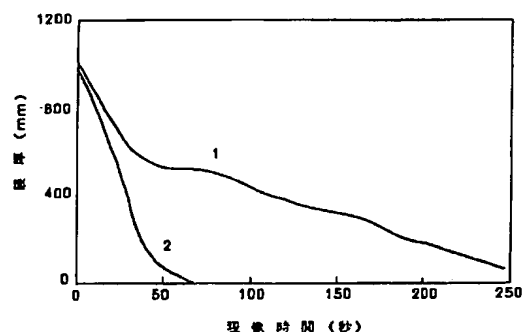
(57)【要約】

【目的】溶解速度がある現像時間で大きく変化するパタン形成材料に透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光することにより段差のあるパタンを形成する。

【構成】アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体と酸捕捉剤を含むパタン形成材料の露光、ベーク後の溶解速度はある現像時間で大きく変化する。この材料に透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うことにより段差のあるパタンを形成する。

【効果】短波長光露光装置を用いた露光法により段差のある高解像度のパタンを形成することができる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなる化学増幅系レジスト組成物の塗膜であって、溶解速度がその塗膜の途中で変わることを特徴とするパターン形成材料。

【請求項2】 請求項1において、上記酸前駆体がフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルであるパターン形成材料。

【請求項3】 請求項1において、上記溶解抑制剤がフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子から少なくとも一種類選ばれた溶解抑制剤であるパターン形成材料。

【請求項4】 請求項1において、上記酸捕捉剤がアミンから少なくとも一種類選ばれた化合物であるパターン形成材料。

【請求項5】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなるパターン形成材料の塗膜を形成する工程と、活性化学線を用いて上記塗膜に透過率の異なるパターンを有するマスクを介して所望のパターン潜像を形成する工程と、上記パターン潜像形成部のアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応を促進する工程と、アルカリ水溶液を現像液として上記所定パターンを現像する工程を含むパターン形成に段差のあるパターンを形成することを特徴とするパターン形成法。

【請求項6】 請求項1において、上記酸前駆体がフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルであるパターン形成法。

【請求項7】 請求項1において、上記溶解抑制剤がフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子から少なくとも一種類選ばれた溶解抑制剤であるパターン形成法。

【請求項8】 請求項1において、上記酸捕捉剤がアミンから少なくとも一種類選ばれた化合物であるパターン形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子製作または高さの異なる所望の有機物パターンを形成材料とパターン形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI, VLSI等の半導体素子製作に用いられる微細加工技術は他のパターン形成技術にも応用できる。高さの異なるあるいは段差のあるパターン形成技術としてジアゾナフトキノンとノボラック樹脂からなるポジ型フォトリソレジスト、酸硬化型ネガ型化学増幅系レジストを用いて、透過率の異なるパターンを有するマスクを介して露光する方法がフィーリー (Feely)により報告されている (エス・ピー・アイ・イー, 631巻, 48ペ

ージ, 1986年)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ジアゾナフトキノンとノボラック樹脂からなるポジ型フォトリソレジスト、酸硬化型ネガ型化学増幅系レジストを用いる場合、レジストの露後部、透過率が30%から70%の中間露後部、未露後部の現像速度の差を利用して段差のあるパターンを形成する。このことは現像時間の違いにより中間露光領域の膜厚の変化が大きい。本発明の目的は膜厚変化の少ないパターン形成材料とパターン形成法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の目的はアルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体、酸捕捉剤からなるパターン形成材料の塗膜を形成し、透過率の異なるパターンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うパターン形成方法により達成される。

【0005】 本発明のパターン形成材料でアルカリ水溶液に溶解可能なフェノール樹脂としてノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化物なる群から選ばれた少なくとも一種類の高分子である。

【0006】 酸前駆体はアルキルおよびアリールスルホン酸エステルを用いることができる。例えば、トリ(メタンスルホン酸)ベンゼン、トリ(エタンスルホン酸)ベンゼン、トリ(プロパンスルホン酸)ベンゼン、トリ(ブタンスルホン酸)ベンゼン、トリ(ペンゼンスルホン酸)ベンゼン、トリ(トルエンスルホン酸)ベンゼン、トリ(ナフタレンスルホン酸)ベンゼンなどがある。また、酸前駆体としてオニウム塩を用いることもできる。例えば、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス(p-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレートなどがある。

【0007】 溶解抑制剤はフェノール性水酸基を有する化合物、高分子のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物、高分子を用いることができる。例えば、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールのハロゲン化物のフェノール性水酸基をテトラヒドロピラニル基で保護した高分子、ビスフェノールA, 1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンをテトラヒドロピラニル基、*t*-ブトキシカルボニル基で保護した化合物などが用いられる。

【0008】 酸捕捉剤はアミンが用いられる。例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、フェニルイミダゾール、アミノフェノールなどが用いられる。この酸捕捉剤は露光後のベーク中にレジスト膜から飛ばないことが望ましい。

【0009】

【作用】アルカリ可溶性フェノール樹脂、溶解抑制剤、酸前駆体と酸捕捉剤を含むパタン形成材料の露光、ベーク後溶解速度を調べたところ、ある露光量においてレジストの溶解速度がある膜厚で極端に低下することを見出した。これは露光により発生した酸濃度が膜厚方向に分布しており（レジスト上方で多く、基板付近で少ない）、ある濃度以下の酸は酸捕捉剤であるアミンに捕捉されてしまい、ある膜厚以下では酸触媒反応が抑制されてしまうためと考えられる。酸触媒反応生成物がある膜厚以下では少ないため溶解速度が低下したと考えられる。一方、酸捕捉剤を含まないパタン形成材料を用いた場合にはある膜厚で極端に溶解速度が低下することはない、レジスト膜が現像されていく。このように、酸捕捉剤であるアミンをパタン形成材料に添加することにより膜厚方向の溶解速度を制御することができ、この材料に透過率の異なるパタンを有するマスクを介して露光した後ベーク、現像を行うことにより段差のあるパタンを形成することができ、その制御が容易になる。

【0010】

【実施例】

〈実施例1〉m, p-クレゾールノボラック樹脂（分子量約1万）100重量部、ポリビニルフェノールをテトラヒドロピランニル基で保護した溶解抑制剤12.9重量部、1, 2, 3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン4.7重量部、ベンズイミダゾール1重量部を酢酸メトキシエチル35.4重量部に溶解し、これを孔径0.2 μ mのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を得た。シリコン基板上にこの組成のレジスト液を滴下、回転塗布後120℃、1分間ベークして1 μ mのレジスト膜を形成した。600Wg-Xeランプからの光を248nmのバンドパスフィルタを用いて248nmの単色光が通るように68mJ/cm²ウエハ上のフォトレジスト膜に照射した。照射後フォトレジストを80℃、2分間ベークし、現像液中での膜厚変化をHe-Neレーザの干渉を利用した方法で調べた。

【0011】その結果、図1に示すように、レジストの現像速度は50秒のところで大きく変化し、遅くなる。また、このレジスト膜に透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して138mJ/cm²照射した。照射後フォトレジストを80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で

80秒間現像した。その結果、透過率50%のパタンの残膜が480nmとなり、段差ある良好なパタンが得られた。

【0012】〈実施例2〉5-アミノ-2-ナフトール重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して109mJ/cm²照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が500nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0013】〈実施例3〉4-フェニルイミダゾール1重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して48mJ/cm²照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が512nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0014】〈実施例4〉イミダゾール1重量部を酸捕捉剤として用いた以外実施例1と同様にレジスト膜をシリコンウエハ上に塗布し、透過率ほぼ100%、50%、0%のパタンを含むマスクを介して205mJ/cm²照射した。80℃、2分間ベークし水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で現像したところ、透過率50%のパタンの残膜が480nmとなり、段差のある良好なパタンを形成することができた。

【0015】

【発明の効果】本発明のパタン形成方法によればレジストの残膜が初期膜厚と初期膜厚の半分程度の残膜のある段差のあるパタンを形成することができる。また、このパタン形成材料を用いたパタン形成方法によれば、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置を用いた露光法により高解像度のパタンを形成することができる。従って、本発明によるパタン形成方法により任意の有機物の段差パタンを高解像度で形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

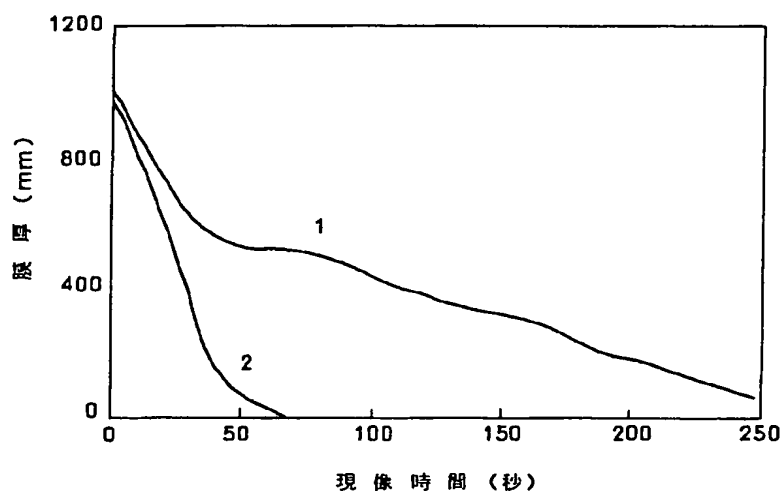
【図1】本発明に係るパタン形成材料の残存膜厚と現像時間関係を示す特性図。

【符号の説明】

1…68mJ/cm²露光したレジスト膜、2…140mJ/cm²露光したレジスト膜。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

G 0 3 F 7/20

7/30

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 2 1

庁内整理番号

7818-2H

7124-2H

F I

技術表示箇所